

AF

Docket # 3442  
Inv. T. Kawase et al.  
SN: 081843, 124

PUBLICATION NUMBER : 02034597  
PUBLICATION DATE : 05-02-90

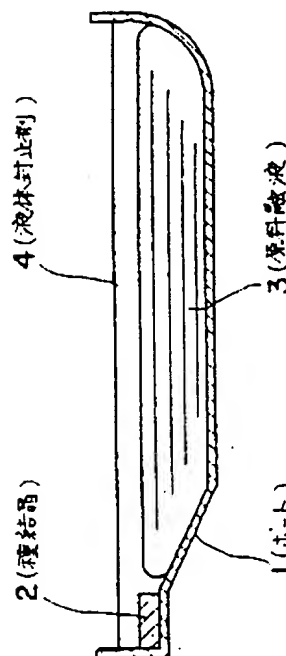
APPLICATION DATE : 26-07-88  
APPLICATION NUMBER : 63186500

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : YAMASHITA MASASHI; FUJITA  
KEIICHIRO; MATSUMOTO KAZUHISA;

INT.CL. : C30B 29/42 C30B 27/00 C30B 27/02 //  
H01L 21/208

TITLE : GROWING METHOD FOR GAAS  
SINGLE CRYSTAL BY HORIZONTAL  
BRIDGMAN METHOD



ABSTRACT : PURPOSE: To cause growth of an undoped semi-insulative GaAs single crystal having low dislocation by using a GaAs crystal of high carbon impurity content as a starting material and PBN as a boat material, and executing using  $B_2O_3$  as liquid sealant the growth of a GaAs single crystal by the horizontal Bridgman method.  
CONSTITUTION: A GaAs crystal having  $\geq 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  concn. of carbon impurity adjusted by the LEC process is prepd. previously as a starting material. A melt 3 of the starting material is charged to a boat 1 made of PBN, and covered with a liquid sealant 4 consisting of  $B_2O_3$ . Further, a seed crystal 2 is arranged to one end of the boat 1, and a single crystal of GaAs is grown by the horizontal Bridgman method. Since a GaAs crystal having a specified value or above of carbon impurity is used as the starting material together with a means for preventing mixing of Si, a GaAs single crystal having undoped semi-insulating characteristic is obtd. by the Bridgman method.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AC

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02074597 A**(43) Date of publication of application: **14.03.90**

(51) Int. Cl.

**C30B 29/42****C30B 11/04****// H01L 21/208**(21) Application number: **63225152**(22) Date of filing: **08.09.88**(71) Applicant: **HITACHI CABLE LTD**

(72) Inventor: **MIZUNIWA SEIJI**  
**KURIHARA TORU**  
**HATTORI AKIO**  
**AOYAMA MASAYOSHI**

(54) **CHROMIUM-DOPED SEMI-INSULATIVE  
 GALLIUM-ARSENIC SINGLE CRYSTAL AND  
 PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the thermal stability and quality of the subject single crystal by adding carbon to the single crystal in a concentration having a specific relation with the concentration of silicon remained in the single crystal.

CONSTITUTION: The Cr-doped semi-insulated GaAs single crystal contains carbon in a concentration  $n_c$  satisfying both the equations I and II with a concentration  $n_{si}$  of Si remained in the single crystal and has a specific resistance of  $10^6 \Omega\text{-cm}$ . When the subject single crystal is produced by a horizontal boat method using a quartz boat, the carbon is doped in an amount required to give the concentration  $n_c$  satisfying the equations I and II, thereby providing the thermally stable Cr-doped semi-insulated GaAs single crystal. Since wetting is not produced between the crystal and the quartz boat, the crack, distortion, transformation, etc., of the crystal is not generated, thereby providing the single crystal having a high quality.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

$$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq n_c < n_{si}$$

I

$$n_{si} - n_c \leq 4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

II

⑫ 公開特許公報(A) 平2-74597

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup> C 30 B 29/42 11/04  
 // H 01 L 21/208  
 識別記号 T  
 庁内整理番号 8518-4C  
 8518-4C  
 7630-5F  
 ⑭ 公開 平成2年(1990)3月14日  
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 クロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-225152

⑰ 出 願 昭63(1988)9月8日

⑱ 発 明 者 水 庭 清 治 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日立高工場内  
 ⑲ 発 明 者 栗 原 徹 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日立高工場内  
 ⑲ 発 明 者 服 部 昭 次 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日立高工場内  
 ⑲ 発 明 者 青 山 正 義 茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社金属研究所内  
 ⑳ 出 願 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 薄田 利率

- 明 加 書
1. 発明の名称 クロムドープ半絶縁性  
 ガリウム・ヒ素単結晶  
 およびその製造方法
2. 特許請求の範囲
- (1) クロムをドープした半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶において、該単結晶中に残留する残留シリコンの濃度  $n_{sl}$  に対し、
- $$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq n_c < n_{sl} \quad \dots (a)$$
- $$n_{sl} - n_c \leq 4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \dots (b)$$

の両式を満足する濃度  $n_c$  のカーボンを含む、 $10^{10} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上の比抵抗を有することを特徴とするクロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶。

- (2) 一端に単結晶を置き原料であるガリウムまたはガリウム・ヒ素多結晶とドーパントであるクロムを入れた筒形ポートを反応管の一端に配置し、該反応管の他端にはヒ素を配置し、

前記反応管内を加熱して前記筒形ポート内にガリウム・ヒ素融液を生成させた後、該ガリウム・ヒ素融液に前記単結晶を接触させつつ冷却して前記ガリウム・ヒ素の単結晶を育成するクロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶の製造方法において、前記単結晶中に残留する残留シリコンの濃度  $n_{sl}$  に対し、

$$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq n_c < n_{sl} \quad \dots (a)$$

$$n_{sl} - n_c \leq 4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \dots (b)$$

の両式を満足する濃度  $n_c$  となるのに必要な量のカーボンをドープすることを特徴とするクロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、クロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素(GaAs)単結晶およびその製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

焼形ポート法を用いて得られるクロム (Cr) ドープ半絶縁性 GaAs ウエハは、比抵抗が高い ( $\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ )、転位密度が小さい ( $\sim 50000 \text{ cm}^{-2}$ ) の特徴があり、液体封止引上法 (LEC 法) を用いて得られるウエハと組合して用いられている。GaAs に Cr をドープする理由は、石英ポートから浸入する浅いドナーレベルを有するシリコン (Si) に対し、深いアクセプタレレベルを有する Cr をより多く添加することにより Si による不純物の影響を抑制するためである。半絶縁性、すなわち比抵抗  $\rho > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  の関係を得るには (c) 式の関係を満足する必要がある。

$$n_{\text{Cr}} > n_{\text{Si}} \quad \dots (c)$$

但し、 $n_{\text{Cr}}$ : Cr の濃度、 $n_{\text{Si}}$ : Si の濃度。  
〔発明が解決しようとする課題〕

上述したように石英ポートを用いて半絶縁性の GaAs 単結晶を製造する場合は、ポートから浸

入することが知られている。これは、Cr が表面から外部拡散 (out diffusion) することにより、(c) 式を満足できない場合が生じたためである。この傾向は Cr 濃度  $n_{\text{Cr}}$  が低くなる程顕著となり、安定した品質が得られない恐れがある。

本発明の目的は、熱的に安定なクロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶およびその製造方法を提供することにある。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明は、GaAs 単結晶中に残留する残留シリコン濃度  $n_{\text{Si}}$  に対し、

$$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq n_{\text{Cr}} < n_{\text{Si}} \quad \dots (a)$$

$$n_{\text{Si}} - n_{\text{Cr}} \leq 4.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad \dots (b)$$

の両式を満足する濃度  $n_{\text{Cr}}$  のカーボンを含む、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以上の比抵抗を有する第 1 の発明と、焼形ポート法による Cr ドープ半絶縁性 GaAs 単結晶の製造方法において、上記 (a) 式及び (b) 式を満足する濃度  $n_{\text{Cr}}$  となるのに必要な量のカー

入する Si の電子レベルを補償するため Cr ドープが行なわれているが、浸入する Si 量が多い場合はさらに多量の Cr を添加しなければならない。しかし Cr の偏析係数は約  $5 \times 10^{-4}$  と小さいため結晶中に浸入しにくく、Cr 濃度が高くなった結晶成長の後半では濃度過剰となって析出を生じてしまう。

そこで、Si の浸入を抑制する必要があるが、現在 Si の量を低減する方法としては、炭素を添加する方法や PBN (パイロリティック窒化ボロン) ポートを使用する方法等が採用されている。しかし、炭素を添加する方法において石英ポートを使用した場合、単結晶後処理において Si 濃度が著しく低下するため、石英ポートと単結晶後処理との間に「ぬれ」(ぬれき現象) を生ずることが確認されており、この「ぬれ」の発生は Si 濃度  $n_{\text{Si}} \leq 4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $\sim 0.1 \text{ ppm}$ ) のときに顕著である。

また Si 濃度  $n_{\text{Si}}$  が  $n_{\text{Si}} \geq 8.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $0.2 \text{ ppm}$ ) の場合は、アニール後炭素比抵抗

をドープして製造するようにした第 2 の発明により、熱的に安定な Cr ドープ半絶縁性 GaAs 単結晶が得られるようにして目的の達成を計っている。

## 〔作用〕

本発明の Cr ドープ半絶縁性 GaAs 単結晶およびその製造方法では、浅いアクセプタレレベルを有するカーボンを上記の (a) 式および (b) 式を満足するように添加することにより、C が Si を補償するため、Cr の添加量を少なくすることができる。

C は Si と同様熱処理により動きにくい元素で、ウエハ上へのエピタキシャル層形成時に成長前への拡散も少ないため、熱的に安定な Cr ドープ半絶縁性 GaAs 単結晶であると言える。

また、Si 量が  $8.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以上の場合は石英ポートとの「ぬれ」は発生しにくく、低転位単結晶が得られ易い。

なお、Si は GaAs 結晶中で浅いドナー不純物および浅いアクセプタ不純物の両方になり得る

両性不純物であり、従って  $GaAs$  中の  $Si$  の全てを浅いドナー不純物として扱うわけにはいかない。すなわち、正確には、浅いドナー不純物として機能する  $Si$  濃度 ( $Si^+$ ) は、 $Si^+ = (\text{浅いドナーレベルの } Si \text{ 濃度}) - (\text{浅いアクセプターレベルの } Si \text{ 濃度})$  となり、上述の (a)、(b) 式中の  $n_{si}$  は、厳密には  $n_{si}^+$  とすべきものである。

また、浅いドナーレベルの不純物  $n_D$  のほとんどは  $Si$  ( $n_D \approx n_{si}^+$ ) であり、浅いアクセプターレベルの不純物  $n_A$  の場合は、原料から飛入するものとしてナトリウム ( $Na$ )、カリウム ( $K$ )、マンガン ( $Mn$ ) および  $C$  等があげられるが、通常ポート缶を用いて  $GaAs$  単結晶を育成する場合の  $n_A$  の総量は  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下である。従って  $Si$  量が比較的多量に含まれる結晶 ( $> 8.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) の場合でも前記 (a)、(b) 式を満足するように  $C$  を添加することにより低抵抗で熱的に安定な  $\beta$ -ドープ半導体性単結晶を得ることができる。

#### 【実施例】

1.  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{si} = 8.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_c < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  であった。

また、所望するウエハを取り出し二端子法を用いて比抵抗  $\rho$  を測定した結果、アニール前は  $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  であったが、温度  $850^\circ\text{C}$  で、水中で30分間FP (face to face) 法によりアニールした後は、 $\rho = 5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  となり、比抵抗が低下する現象がみられた。

#### 実施例2

$Ga_2O_3$  を  $80 \text{ mg}$  に増量した以外は実施例1と同一条件で結晶の成長を行なわせた結果、 $n_{cr} = 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{si} = 4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_c < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の  $GaAs$  単結晶が得られた。また比抵抗  $\rho$  は、アニール前が  $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、アニール後が  $8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  で、実施例1に比べるとアニール後の比抵抗の低下は少なかったが、単結晶が成長するとき単結晶とポートとの間に「めれ」が発生して結晶の後端部に割れが生ずる現象がみられた。

#### 実施例3

以下、本発明の一実施例について説明する。

#### 実施例1

反応管内の一路に、 $Ga: 1000 \text{ g}$ 、 $Cr: 430 \text{ mg}$ 、酸化ガリウム ( $Ga_2O_3$ ):  $40 \text{ mg}$  および種結晶を入れた石英ポートを置き、他路には  $As: 1110 \text{ g}$  を配送する。次に、反応管内を  $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  以下の圧力で1時間以上真空中に吸引した後封止する。真空状態に封止した反応管を横形二温式電気炉の中に設置して高温炉の温度を  $1200^\circ\text{C}$ 、低温炉の温度を  $610^\circ\text{C}$  でまで上昇させこの状態で定温制御を行なう。このようにしてポート内で  $GaAs$  の合成反応を行なわせた後、温度勾配一定の状態では  $GaAs$  融液に種結晶を若干溶解させ、ポート側温度をこれより高くした状態で一定温度で降温させて単結晶の成長を行なわせる。単結晶が全部融化したならば  $100^\circ\text{C}$  での割合で室温まで冷却して取り出す。このようにして成長させた  $GaAs$  単結晶について融化率  $= 0.1$  の部分でスライスしてウエハを取り出し不純物濃度を測定した結果、 $n_{cr} =$

この実施例が実施例1、2と異なる点は  $C$  を  $0.1 \text{ mg}$  添加した点にあり、この条件で実施例1と同様の方法で単結晶を成長させた結果、 $n_{cr} = 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{si} = 8.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_c = 4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であり、また比抵抗  $\rho$  はアニール前が  $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、アニール後が  $7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  でアニール後値に減少している。単結晶とポートとの間に「めれ」は生じていない。

#### 実施例4

本実施例は上記実施例に対し  $Ga_2O_3$  を  $30 \text{ mg}$  に減少させ、 $C$  を  $0.14 \text{ mg}$  に増量して添加した場合である。上記実施例と同様にして単結晶を成長させた結果、 $n_{cr} = 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{si} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_c = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であり、比抵抗  $\rho$  はアニール前  $6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、アニール後  $8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  で、アニール後の比抵抗の減少は極少であった。また単結晶とポートとの間に「めれ」は生じていない。

第1表および第1図は上記各実施例の結果を概

めたもので、Cが添加されその濃度 $n_c$ が大きい実施例3、4の場合が比抵抗 $\rho$ の変化が少なく、また「めれ」も発生せず良好な結果が得られている。

第1図は結晶がSi濃度 $n_{si}$ 、価数が比抵抗 $\rho$ を示すもので、同図実線はCが無添加の場合、点線はCを添加した場合を示す。両者を比較するとC添加の場合の方が明らかに比抵抗 $\rho$ の変化が少なく絶縁性に優れていることが認められる。

なお、同記の実施例3、4ではCを添加する場合について示したが、Cの代りにSiより強いアクセプタ性を有する不純物、例えばナトリウム(Na)、カリウム(K)、マンガン(Mn)等を追加する方法も考えられる。

第1表

| 実施例 | Cr濃度 $n_{cr}$<br>( $cm^{-3}$ ) | Si濃度 $n_{si}$<br>( $cm^{-3}$ ) | C濃度 $n_c$<br>( $cm^{-3}$ ) | 比抵抗 $\rho$ ( $\Omega \cdot cm$ ) |                 |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------|
|     |                                |                                |                            | 7ニール前                            | 7ニール後           |
| 1   | $1.3 \times 10^{16}$           | $8.8 \times 10^{15}$           | $< 10^{14}$                | $2 \times 10^3$                  | $5 \times 10^3$ |
| 2   | $1.3 \times 10^{16}$           | $4.4 \times 10^{15}$           | $< 10^{14}$                | $5 \times 10^3$                  | $8 \times 10^3$ |
| 3   | $1.3 \times 10^{16}$           | $8.8 \times 10^{15}$           | $4.4 \times 10^{15}$       | $5 \times 10^3$                  | $7 \times 10^3$ |
| 4   | $1.3 \times 10^{16}$           | $1 \times 10^{16}$             | $6 \times 10^{15}$         | $6 \times 10^3$                  | $8 \times 10^3$ |

#### 【発明の効果】

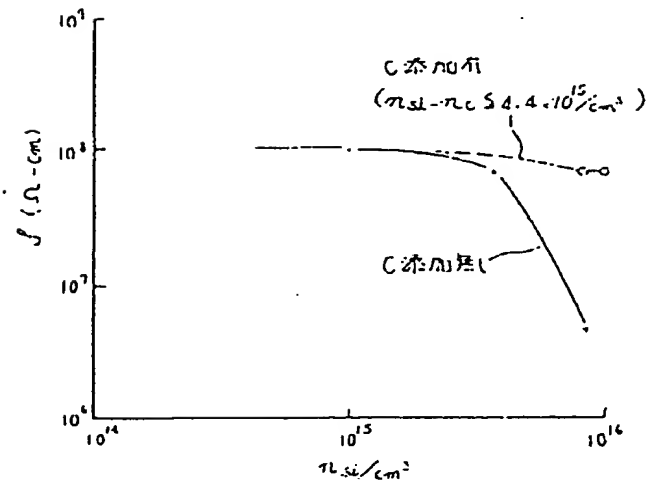
上述したように本発明によれば次のような効果を得られる。

- (1) Cの添加により結晶中のSiを低減させなくとも熱的に安定なCrドープ半絶縁性単結晶を得ることができる。
- (2) 結晶と石英ボートとの間に「めれ」が生じないので、結晶の割れや歪み、転位等が発生せず高品質の単結晶を得ることができる。
- (3) 品質の向上により製品の歩留りが上昇しコスト低減を計ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法による一実施例を示す特性図で、カーボン添加有りおよび無しの場合におけるシリコン濃度対比抵抗変化特性図を示す。

第1図



$n_{cr} : 1.3 \times 10^{16} / cm^3$   
 7ニール条件  $\left\{ \begin{array}{l} 850^\circ C \\ 30分 \\ H_2 雰囲気 \\ face \& \; face 法 \end{array} \right.$

代理人 弁理士 河 田 利 幸

